



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 022 267 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.07.2000 Patentblatt 2000/30

(51) Int. Cl.⁷: C07C 245/20, C07B 63/00,
C09B 67/54

(21) Anmeldenummer: 00100128.8

(22) Anmeldetag: 07.01.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 20.01.1999 US 234449

(71) Anmelder:

- BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)
- Bayer Corporation
Pittsburgh, PA 15205-9741 (US)

(72) Erfinder:

- Dubose, John C.
Summerville, SC 29485 (US)
- Johnson, Andrew D.
Summerville, SC 29485 (US)

• Murphree, Samuel Shaun
Meadville, PA 16335 (US)

• Tholema, Edzard, Dr.
51519 Odenthal (DE)

• Hoffmann, Helmut
51377 Leverkusen (DE)

• Zarges, Wolfgang, Dr.
51065 Köln (DE)

• Frank, Wolfgang, Dr.
50939 Köln (DE)

• Burkhardt, Bettina, Dr.

47799 Krefeld (DE)

(74) Vertreter: Herbold, Matthias Dr.

Bayer AG
Konzernbereich RP, Patente und Lizenzen
D-51368 Leverkusen (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von natriumionenarmen Diazoniumverbindungen

(57) Verfahren zur Entsalzung wäßriger Suspensionen, enthaltend eine organische Diazoniumverbindung und Na-ionenhaltige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Suspension über eine semi-permeable Membran permeiert wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von natriumionenarmen Diazoniumverbindungen, die Verwendung so hergestellter Verbindungen zur Herstellung von Azoverbindungen, insbesondere Azofarbstoffen.

[0002] Für die meisten Farbstoffeinsätze werden Farbstoffe mit hoher Wasserlöslichkeit gefordert. Bestimmte Salzformen von sulfo- oder carboxygruppenhaltigen Farbstoffen sind beispielsweise schwerer wasserlöslich als andere. Besonders schwerlöslich sind häufig die entsprechenden Na-Salze oder Natrium-Mischsalze, wie die Na/K-Salze. Erstrebenswert ist es daher, möglichst die Farbstoffe anderer Salzformen, wie beispielsweise die Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze bereitzustellen. Insbesondere bei relativ schlecht löslichen Farbstoffsalzen ist eine Umsalzung in die entsprechenden besser wasserlöslichen Salzformen sehr umständlich, da mit hoher Verdünnung gearbeitet werden muß und ein erheblicher Abwasseranfall verursacht wird.

[0003] Daher versucht man bereits für die Kupplungsreaktion zur Herstellung entsprechender Azoverbindungen, insbesondere Azofarbstoffen, natriumionenarme bzw. -freie Ausgangsstoffe einzusetzen.

[0004] Die Diazoniumverbindungen, die im allgemeinen durch Diazotierung aus den entsprechenden Aminen mit Natriumnitrit in Gegenwart von anorganischen Säuren hergestellt werden, fallen oft als wasserunlösliche Verbindungen an, die abfiltriert und dann mit Wasser frei von Natriumionen gewaschen werden können. Dieses Verfahren ist sicherheitstechnisch bedenklich, da der Filterkuchen antrocknen kann und bei Schlag- oder Wärmeeinwirkung dann eine explosionsartige Zersetzung der bekanntmaßen im trockenen Zustand instabilen Diazonium-Verbindungen zu erwarten ist.

[0005] Es wurde nun ein Verfahren gefunden, bei dem die oben beschriebenen Nachteile vermieden werden.

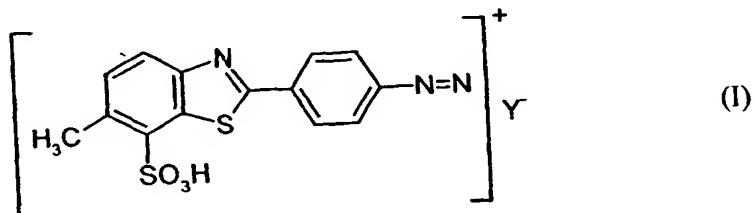
[0006] Das erfundungsgemäße Verfahren betrifft die Entsalzung wässriger Suspensionen, enthaltend wenigstens eine Diazoniumverbindung und natriumionenhältige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Suspension über eine semipermeable Membran permeiert wird. Die Verbindungen können auch als Betain vorliegen.

[0007] Als bevorzugte Diazoniumverbindungen werden aromatische Diazoniumverbindungen eingesetzt, die besonders bevorzugt eine oder mehrere Sulfo- und/oder Carboxygruppen tragen. Derartige Diazoniumverbindungen besitzen vorzugsweise eine Wasserlöslichkeit von <5, insbesondere <1 g/l bei 20°C. Als Gegenanionen sind Halogenide, insbesondere Chlorid sowie Sulfat bevorzugt. Die Verbindungen können aber auch als Betain vorliegen.

[0008] Besonders bevorzugte Diazoniumverbindungen sind solche, ausgewählt aus der Gruppe der Formeln (I) und (II).

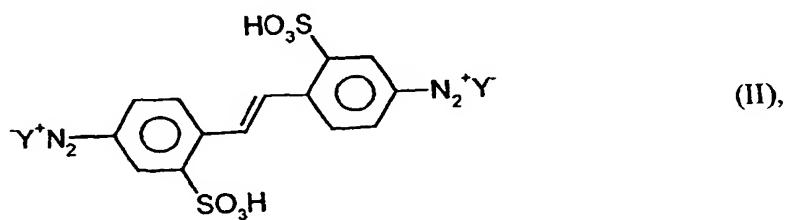
30

35



40

45



50

worin

[0009] Y für ein Anion, vorzugsweise Halogenid und Sulfat, insbesondere für Cl⁻ und (SO₄²⁻)_{1/2} steht.

oder deren Betaine.

[0009] Die für das erfundungsgemäße Verfahren eingesetzten Suspensionen besitzen vorzugsweise einen pH-Wert

von 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 3. Die membrantechnische Entsalzung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 5 bis 70°C, insbesondere bei 20 bis 50°C durchgeführt. Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren werden insbesondere natriumionenhaltige Elektrolyte wie NaCl, Na₂SO₄, NaHSO₄ sowie NaOAc abgetrennt. Bevorzugt werden auch weitere anorganische Elektrolyte abgetrennt, soweit vorhanden. Bevorzugt haben die eingesetzten wässrigen Suspensionen

5 anorganische Elektrolyte abgetrennt, soweit vorhanden. Bevorzugt haben die eingesetzten wäßrigen Suspensionen Natriumionengehalte von 0,2 bis 5,0 Gew.-%. Im Anschluß an die membrantechnische Entsalzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besitzen die wäßrigen Suspensionen einen Natriumionengehalt von vorzugsweise weniger als 0,1 %, vorzugsweise weniger als 0,05 %. Bevorzugt gelten diese Werte auch für den Gesamtgehalt an anorganischen Elektrolyten.

[0010] Im übrigen wird unter natriumionenarm bzw. elektrolytarm im Rahmen dieser Anmeldung ein Na⁺- bzw.
10 Elektrolytgehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Suspension verstanden.

[0011] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wäßrigen Suspensionen entsprechen bevorzugt den Reaktionssuspensionen, wie sie durch Umsetzung der entsprechenden Amine mit Alkalinitrit in anorganischen Säuren, vorzugsweise Salzsäure und/oder Schwefelsäure erhalten werden.

[0012] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten semipermeablen Membranen sind vorzugsweise aus anorganischen oder organischen Materialien hergestellt. Als solche kommen beispielsweise Keramik oder säureresistente organische Polymerwerkstoffe in Frage. Die membrantechnische Entsalzung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen nach der sogenannten cross-flow-Filtrationsmethode.

[0013] Unter cross-flow-Filtration wird verstanden, daß der Produktstrom tangential über die Membranoberfläche strömt, wobei der Aufbau von Deckschichten oder Filterkuchen aufgrund der erzeugten Scherkräfte vermieden wird.

[0014] Besonders bevorzugt kommen bei dem erfundungsgemäßen Verfahren Mikro- sowie Ultrafiltrationsmembranen zur Anwendung, vorzugsweise in Tubular- oder Kapillarmodulbauform. Als weitere mögliche Membranbauformen sind die Spiralwickel- und Kissenmodule zu nennen.

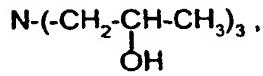
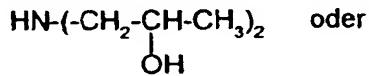
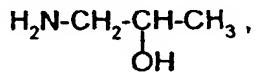
[0015] Die Membranen werden vorzugsweise aus anorganischen (z.B. TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) oder organischen Werk-

25 stoffen wie z.B. Polypropylen, teil- oder vollfluorierte Polymere, Polyhydantoin (siehe DE-A-43 38 196), Polysulfon sowie
Polyamid hergestellt. Bevorzugt werden Membranen mit einer Trenngrenze von 3.000 bis 200.000 Dalton, vorzugsweise 50.000 bis 200.000 Dalton eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Ultrafiltrationsmembranen zum Einsatz. Ebenfalls bevorzugte Membranen besitzen Porenweiten von 0,01 bis 10 µm, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 µm. Als solche Membranen werden bevorzugt Mikrofiltrationsmembranen eingesetzt.

[0016] Das erfindungsgem  e Entsalzungsverfahren kann dabei entweder durch Aufkonzentration betrieben werden, wobei der Suspension Wasser entzogen wird oder durch Diafiltration betrieben werden, wobei die membrantechnisch entnommene Menge an Permeat durch entsalztes, insbesondere natriumarmes bzw. -freies entionisiertes Wasser wieder zugeführt wird.

[0017] Bevorzugt werden die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen wäßrigen Suspensionen von Diazoniumverbindungen in Gegenwart einer insbesondere natriumfreien Base zur Herstellung einer Azoverbindung, insbesondere eines Azofarbstoffes eingesetzt. Als besonders bevorzugte Kupplungskomponenten kommen dabei Barbitursäure bzw. deren Derivate, Acetessigsäurederivate und Pyrazolone, insbesondere für die Umsetzung der Diazoni-

40 Säure bzw. deren Derivate, Acetessigsäuredervate und Pyrazoline, insbesondere für die Umsetzung der Diazoniumverbindung der Formel (I) zur Herstellung von Gelbfarbstoffen in Frage sowie H-Säure und Salicylsäurederivate, wie z.B. 3-Methyl-2-hydroxybenzoësäure, insbesondere für die Umsetzung mit der Diazoniumverbindung der Formel (II) zur Herstellung von Blau + Gelbfarbstoffen in Frage. Als bevorzugte natriumionenfreie Basen zur Herstellung von Farbstoffen unter Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entsalzen wäßrigen Suspensionen sind beispielsweise LiOH, KOH, $(CH_3)_4NOH$ sowie Amine, insbesondere Alkanolamine wie beispielsweise $CH_3-NH-CH_2CH_2OH$, $CH_3-N(CH_2CH_2OH)_2$, $H_2N-CH_2CH_2OH$, $HN(CH_2CH_2OH)_2$, $N(CH_2CH_2OH)_3$, $(CH_3CH_2)_2NCH_2CH_2OH$, $N-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH)_3$.



und Mischungen derselben. Besonders bevorzugt sind tertiäre Amine. Die entsprechenden Farbstoffe eignen sich insbesondere zum Färben von cellulosehaltigen Materialien, vorzugsweise Papier, Baumwolle und Viskose sowie zum

Inkjet-Druck.

Beispiele

5 Beispiel 1

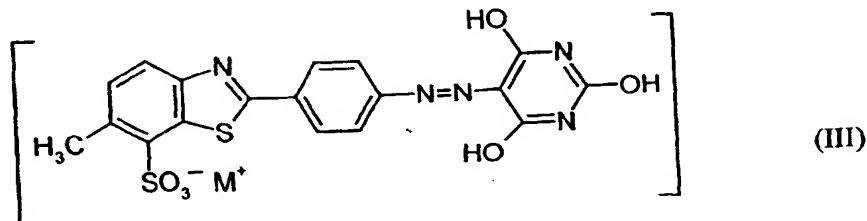
- [0018] 1,00 Moläquivalent Dehydrothiotolidinsäure wird mit 0,99 Moläquivalent Natriumnitrit und 1,65 Moläquivalent Salzsäure zum Diazoniumion (I) umgesetzt ($\text{Y} = \text{Cl}^-$).
 [0019] 72 kg dieser Synthesesuspension (pH 1,2; Natriumgehalt 2800 ppm; Gehalt Diazoniumion 0,13 mol/kg) werden bei 18°C einer Querstrom-Ultrafiltration unterzogen. Zur Anwendung kommt dabei eine Polymermembran (Polyhydantoin auf Polyphenylensulfidträger) als $\frac{1}{2}$ "-Tubularmembran, wie sie z.B. in EP-A 652 044 offenbart wurde. Das verwendete Modul hat bei einer Länge von 1,2 m eine Membranfläche von insgesamt 0,9 m^2 .

Entsalzung/Aufkonzentrierung

- 15 [0020] Beginnend bei einem Moduleingangsdruck von 10 bar werden zunächst 42 kg Permeat abgezogen, bevor durch Abzug von 180 kg Permeat und kontinuierliche Zugabe von 180 kg vollentsalztem Wasser diafiltriert wird. Dabei hebt man den Moduleingangsdruck auf 20 bar an.
 [0021] Durch Entfernung von 16 kg Permeat wird endaufkonzentriert. Die Permeatstromdichte beträgt anfangs ca. 20 230 $\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$ und bei der abschließenden Aufkonzentrierung noch etwa 110 $\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$.
 [0022] Das Retentat hat einen Natriumgehalt von 90 ppm bei einem Gehalt des Diazoniumions von 0,66 mol/kg.

Kupplungsreaktion

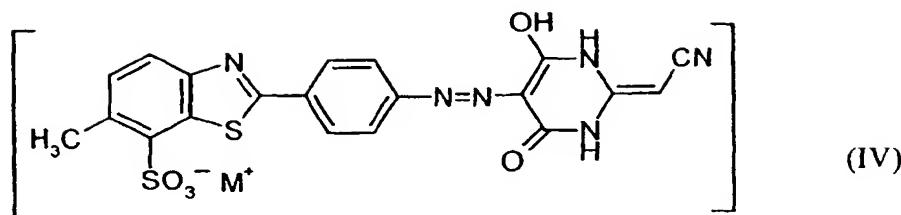
- 25 [0023] Die so erhaltene natriumarme Diazoniumsuspension wird mit 0,96 Moläquivalenten Barbitursäure, 0,17 Moläquivalenten LiOH und 0,79 Moläquivalenten Triethanolamin zum Zielfarbstoff der Formel (III)



- 40 M = Li oder $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$
 umgesetzt. Nach Standardisierung (Verdünnung mit vollentsalztem Wasser auf spezifizierten Farbstoffgehalt und Konserverung) erhält man eine lagerstabile, hochkonzentrierte Flüssigformulierung.

Beispiel 2

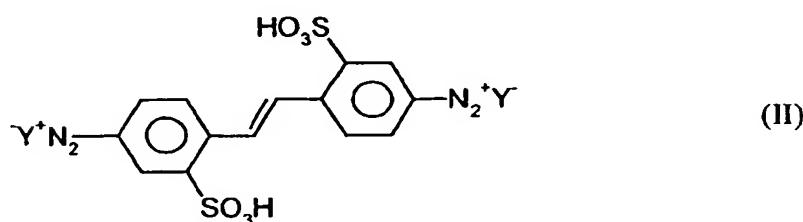
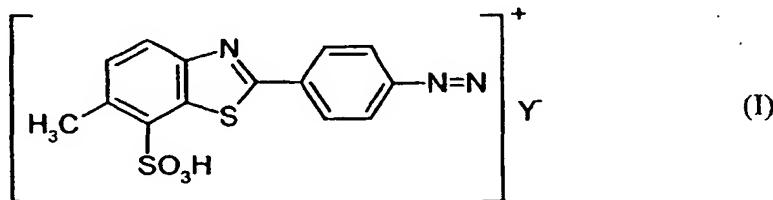
- 45 [0024] Bei der Bearbeitung der Diazoniumsuspension (I) kann alternativ auch eine keramische Mikrofiltrationsmembran eingesetzt werden: Eine Kapillarmembran der Fa. Membralox (ZrO_2 als aktive Trennschicht) mit einer Porenweite von 0,05 μm (Kanalhöhe 6 mm, Membranfläche 0,9 m^2) wurde bei einem Moduleingangsdruck von 2 bar und einer Temperatur von 45°C betrieben.
 50 [0025] Nach der anfänglichen Aufkonzentrierung auf 60 % des Startvolumens (ca. 950 l) wird das Gesamtvolumen 5,2 mal gegen vollentsalztes Wasser ausgetauscht, bis die Leitfähigkeit der Suspension einen Wert von 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht. Der Natriumgehalt im Retentat beträgt 35 ppm. Die durchschnittliche Permeatflußdichte beträgt 185 $\text{l}/(\text{m}^2\text{h})$.
 [0026] Die so erhaltene natriumarme Diazoniumsuspension wird mit Cyaniminobarbitursäure und Triethanolamin zum gelben Zielfarbstoff der Formel (IV)



15 $M = Li, HN(CH_2CH_2OH)_3$
umgesetzt. Nach Standardisierung (Einstellung auf festgelegten Farbstoffgehalt, Konservierung) erhält man eine lager-stabile hochkonzentrierte Flüssigformulierung.

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zur Entsalzung wässriger Suspensionen, enthaltend eine organische Diazoniumverbindung und N-
ionenhaltige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Suspension über eine semipermeable Mem-
bran permeiert wird.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als semipermeable Membranen Mikro- oder Ultrafil-
trationsmembranen eingesetzt werden.
- 30 3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das membrantechnische Verfahren nach der soge-
nannten cross-flow-Filtration betrieben wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Diazoniumverbindungen solche der
Formeln (I) und (II)



55 worin

Y^- für ein Anion, vorzugsweise Halogenid und Sulfaten, insbesondere für Cl^- und $(SO_4^{2-})_{1/2}$ steht,
oder deren Betaine eingesetzt werden.

EP 1 022 267 A2

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entsalzung der Suspension bei pH-Werten von 0,5 bis 5, insbesondere von 1 bis 3 durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entsalzung der wäßrigen Suspension bei einer Temperatur von 5 bis 70, vorzugsweise 20 bis 50°C durchgeführt wird.
- 5 7. Verwendung der nach Anspruch 1 erhaltenen wäßrigen Suspensionen organischer Diazoniumverbindungen zur Herstellung von Azoverbindungen, vorzugsweise Azofarbstoffen.
- 10 8. Verwendung gemäß dem vorhergehenden Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplungsreaktion in Gegenwart einer oder mehrerer organischen natriumionenfreien Base durchgeführt wird.
9. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Kupplungskomponenten Barbitursäure, Barbitursäure-Derivate, Acetessigsäure oder -amide, Salicylsäure, Salicylsäure-Derivate oder Naphthalinsulfonsäure-15 derivate eingesetzt werden.
10. Verwendung gemäß Anspruch 7 zum Färben von cellulosehaltigen Materialien, insbesondere Papier, Baumwolle, Viskose sowie zum Inkjet-Druck.

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 022 267 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
04.09.2002 Patentblatt 2002/36

(51) Int Cl.7: C07C 245/20, C07B 63/00,
C09B 67/54, C09B 41/00

(43) Veröffentlichungstag A2:
26.07.2000 Patentblatt 2000/30

(21) Anmeldenummer: 00100128.8

(22) Anmeldetag: 07.01.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 20.01.1999 US 234449

(71) Anmelder:

- BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)
- Bayer Corporation
Pittsburgh, PA 15205-9741 (US)

(72) Erfinder:

- Dubose, John C.
Summerville, SC 29485 (US)
- Johnson, Andrew D.
Summerville, SC 29485 (US)

- Murphree, Samuel Shaun
Meadville, PA 16335 (US)
- Tholema, Edzard, Dr.
51519 Odenthal (DE)
- Hoffmann, Helmut
51377 Leverkusen (DE)
- Zarges, Wolfgang, Dr.
51069 Köln (DE)
- Frank, Wolfgang, Dr.
50939 Köln (DE)
- Burkhardt, Bettina, Dr.
47799 Krefeld (DE)

(74) Vertreter: Herbold, Matthias Dr.

Bayer AG
Konzernbereich RP, Patente und Lizenzen
D-51368 Leverkusen (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von natriumionenarmen Diazoniumverbindungen

(57) Verfahren zur Entsalzung wäßriger Suspensionen, enthaltend eine organische Diazoniumverbindung und Natriumhaltige Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Suspension über eine semipermeable Membran permeiert wird.

EP 1 022 267 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 0128

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)						
D, Y	EP 0 652 044 A (BAYER AG) 10. Mai 1995 (1995-05-10) * Zusammenfassung * * Seite 3, letzter Absatz: Beispiel 3 *	1-10	C07C245/20 - C07B63/00 C09B67/54 C09B41/00						
Y	US 5 173 086 A (BERMES RUDOLF) 22. Dezember 1992 (1992-12-22) * das ganze Dokument *	1-10							
Y	US 4 877 412 A (PEDRAZZI REINHARD) 31. Oktober 1989 (1989-10-31) * Zusammenfassung * * Spalte 16, Zeile 28 - Zeile 55 *	1-10							
A	FR 2 289 579 A (BAYER AG) 28. Mai 1976 (1976-05-28) * das ganze Dokument *	1-10							
A	GB 2 015 018 A (BAYER AG) 5. September 1979 (1979-09-05) * das ganze Dokument *	1-10							
A	US 5 282 939 A (VOSS HARTWIG) 1. Februar 1994 (1994-02-01) * das ganze Dokument *	1-10	C07C C09B						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>11. Juli 2002</td> <td>Dauksch, H</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nischschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	11. Juli 2002	Dauksch, H
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	11. Juli 2002	Dauksch, H							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0128

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-07-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0652044	A	10-05-1995	DE DE EP JP US	4338196 A1 59407730 D1 0652044 A1 7185279 A 5565102 A		11-05-1995 11-03-1999 10-05-1995 25-07-1995 15-10-1996
US 5173086	A	22-12-1992	DE AT AU AU BR DE EP FI JP JP NO	4030915 A1 127505 T 640047 B2 8475191 A 9104086 A 59106418 D1 0479056 A2 914495 A 2960589 B2 4246471 A 913811 A ,B,		02-04-1992 15-09-1995 12-08-1993 02-04-1992 02-06-1992 12-10-1995 08-04-1992 30-03-1992 06-10-1999 02-09-1992 30-03-1992
US 4877412	A	31-10-1989	DE DE WO EP JP JP	3434921 A1 3570450 D1 8601815 A1 0198848 A1 6062867 B 62500246 T		07-05-1986 29-06-1989 27-03-1986 29-10-1986 17-08-1994 29-01-1987
FR 2289579	A	28-05-1976	DE BE BR CH ES FR GB IT JP JP US	2451257 A1 834888 A1 7507079 A 594040 A5 442126 A1 2289579 A1 1480697 A 1043676 B 51079123 A 58007671 B 4163012 A		13-05-1976 27-04-1976 17-08-1976 30-12-1977 01-04-1977 28-05-1976 20-07-1977 29-02-1980 09-07-1976 10-02-1983 31-07-1979
GB 2015018	A	05-09-1979	DE BR CH ES FR JP	2805891 A1 7900849 A 637682 A5 477635 A1 2416926 A1 54117535 A		16-08-1979 04-09-1979 15-08-1983 16-07-1979 07-09-1979 12-09-1979
US 5282939	A	01-02-1994	DE DE	3831848 A1 58904556 D1		29-03-1990 08-07-1993

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts. Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0128

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-07-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5282939	A	EP 0360093 A2	28-03-1990
		JP 2115025 A	27-04-1990
		JP 2687980 B2	08-12-1997
		US 5089102 A	18-02-1992

EPO FORM P-0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82